

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 2/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/25668</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 27. Mai 1999 (27.05.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07028 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. November 1998 (12.11.98) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 50 531.7 14. November 1997 (14.11.97) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> VICARI, Maximilian [DE/DE]; Paul-Münch-Strasse 6, D-67117 Limburgerhof (DE). WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). ULONSKA, Armin [DE/DE]; Birkenstrasse 7, D-67112 Mutterstadt (DE). BROX, Wolfgang [DE/DE]; Im Grund 13, D-69118 Heidelberg (DE). KEUSER, Ulrich [DE/DE]; Südtiroler Ring 13, D-67273 Weisenheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, ID, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING ESSENTIALLY UNBRANCHED OCTENES AND DODECENES BY OLIGOMERISING UNBRANCHED BUTENES <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IM WESENTLICHEN UNVERZWEIGTEN OCTENEN UND DODECENEN DURCH OLIGOMERISIERUNG VON UNVERZWEIGTEN BUTENEN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing essentially unbranched octenes and dodecenes by oligomerising flows of hydrocarbons containing butene-1 and/or butene-2 and butane, said hydrocarbon flows being essentially free of isobutene, at temperatures of 30 to 280 °C and at a pressure of 10 to 300 bar over a heterogenous catalyst containing nickel. According to the invention, sufficient quantities of the butane which has separated from the reaction mixture and sufficient quantities of non-reacted butene are reintroduced into the oligomerisation reaction to ensure that the maximum quantity of oligomers contained in the reacted reaction mixture does not exceed 25 wt. % in any part of the reactor or if a reactor cascade is used, in any part of the cascade.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unverzweigten Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von Buten-1 und/oder Buten-2 und Butan enthaltende Kohlenwasserstoffströmen, die im wesentlichen von Isobuten frei sind, bei Temperaturen von 30 bis 280 °C und einem Druck von 10 bis 300 bar über einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei man solche Mengen des von dem Reaktionsgemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, daß der maximale Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch 25 Gew.-% an keiner Stelle des Reaktors oder im Falle der Verwendung einer Reaktorkaskade, an keiner Stelle der Reaktorkaskade übersteigt.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unverzweigten Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von unverzweigten Butenen

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Oligomerisierung von Buten-1 und/oder Buten-2 zu im wesentlichen linearen Octenen und Dodecenen in  
10 Gegenwart eines heterogenen Nickel enthaltenden Katalysators, wobei eine Konzentration der gebildeten Oligomeren im Reaktionsgemisch von höchstens 25 Gew.-% eingehalten wird.

Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Olefine mit 4 Kohlenstoffatomen, stehen in großen  
15 Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Der jeweilige C<sub>4</sub>-Schnitt, d.h. das Gemisch aus Butenen und Butanen eignet sich nach Abtrennung des Isobutens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Octenen und Dodecenen.  
20 Sowohl die Octene als auch Dodecene können nach Hydroformylierung und nachfolgender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z.B. für die Herstellung von Weichmachern Verwendung finden.

Für den Einsatz als Weichmacheralkohol spielt der Verzweigungsgrad für die Eigenschaften des Weichmachers eine ausschlaggebende  
25 Rolle. Der Verzweigungsgrad wird durch den Iso-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen Fraktion angibt. So tragen z.B. n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum Iso-Index einer Fraktion bei. Je  
30 niedriger der Iso-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d.h. je niedriger der Iso-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxidierung und umso besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers.

35

Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder homogen- oder heterogenkatalytisch ausgeführt.

Die homogenkatalytische Arbeitsweise ist z.B. durch A. Chauvel  
40 und G. Lefebvre in Petrochemical Processes, Band 1, Éditions Technip (1989), S. 183 bis 187, eingehend beschrieben.

Nachteil des homogenkatalytischen Verfahrens besteht in der Notwendigkeit, den Katalysator vom Reaktionsgemisch zu trennen.  
45 Dieser Abtrennungsschritt verursacht Abfallströme, die aufgrund

## 2

von Umweltauflagen nochmals aufgearbeitet werden müssen. Schließlich läßt sich der homogene Katalysator nicht regenerieren.

Diese Nachteile bestehen dagegen bei der heterogenkatalysierten Olefinoligomerisierung nicht. Ein großtechnisch ausgeübtes heterogenkatalysiertes Verfahren ist das Octol-Verfahren der Firmen UOP und Hüls AG, in dem bei Temperaturen von 30°C bis 250°C und Drücken von 20 bis 80 bar C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Olefinen an einem Katalysator bestehend, z.B. aus auf SiO<sub>2</sub> als Träger aufgebrachte Phosphorsäure zu höheren Olefinen umgesetzt werden. Dieses Verfahren ist z.B. in Petrochemical Processes a.a.o. und in Hydrocarbon Processing, Februar 1992, Seiten 45/46, beschrieben.

Weiterhin ist aus DE-A 43 39 713 bekannt, daß man die Buten-Oligomerisierung in vorteilhafter Weise und mit sehr guter Selektivität in Bezug auf lineare Produkte durchführen kann, wenn man bestimmte Nickel enthaltende Katalysatoren verwendet.

Während das homogenkatalytische Verfahren die genannten Nachteile bezüglich der Katalysatornutzung hat und das heterogenkatalytische Octol-Verfahren bei Verwendung von sauren Katalysatoren zu wenig linearen Produkten führt, war das Verfahren gemäß DE-A 43 39 713 noch bezüglich der Katalysatorstandzeit und der Selektivität für die Octenbildung verbesserungswürdig.

Es war daher die Aufgabe der Erfindung, ein heterogenkatalytisches Verfahren zu finden, das bei sehr gutem Umsatz und hoher Selektivität bezüglich der Bildung von wenig verzweigten Oligomeren eine lange Katalysatorstandzeit ermöglicht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unverzweigten Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von Buten-1 und/oder Buten-2 und Butan enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen, die im wesentlichen von Isobuten frei sind, bei Temperaturen von 30 bis 280°C und einem Druck von 10 bis 300 bar über einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei man solche Mengen des von dem Reaktionsgemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, daß der maximale Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch 25 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-%, an keiner Stelle des Reaktors oder bei Verwendung einer Reaktorkaskade, an keiner Stelle der Reaktorkaskade übersteigt.

Unter "Oligomeren" werden in dieser Anmeldung Dimere, Trimere und höhere Oligomere von Buten-1 und/oder Buten-2 verstanden.

## 3

Es hat sich gezeigt, daß es mit dieser Verfahrensführung möglich ist, die Buten-Oligomerisierung mit einem Umsatz von über 70 % bei gleichzeitiger C<sub>3</sub>-Selektivität von über 80 % durchzuführen. Außer den guten Umsatz- und Selektivitätswerten bewirkt die Ein-  
5 haltung der Konzentrationsgrenze des weiteren eine längere Lebensdauer des Katalysators, da die Bildung höhersiedender Verbindungen unterdrückt wird, die sich auf der Katalysatoroberfläche ablagern und damit einen Aktivitätsrückgang bewirken können.

10

In allgemeiner Form ist zwar schon beim homogenkatalytischen Verfahren und für das Octol-Verfahren eine Rückführung ("C<sub>4</sub>-recycle") angegeben, offensichtlich jedoch in geringerem Umfang als im vorliegenden Verfahren und ohne die erfindungs-  
15 gemäßen vorteilhaften Ergebnisse.

So werden gemäß Literatur Petrochemical Processes, Seite 185 beim Octol-Verfahren die nicht umgesetzten C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe (zusammen mit unerwünschten Schwersiedern) zurückgeführt "to  
20 serve as diluents and avoid excess conversions that would cause a drop in selectivity". Im Gegensatz dazu werden beim erfindungsgemäßen Verfahren hohe Umsätze und hohe Selektivitäten erhalten.

Auch aus Fig. 1, S. 45, von Hydrocarbon Processing, Februar 1992,  
25 geht hervor, daß eine C<sub>4</sub>-Rückführung durchgeführt wurde. Es ist aber offensichtlich, daß die Rückführung nur in geringem Umfang durchgeführt wurde, d.h. in Mengen, die zu Konzentrationen von über 25 Gew.-% Oligomeren im Reaktionsgemisch führen mußten, da die Reaktion quasi-isotherm durchgeführt wird, während die  
30 erfindungsgemäß relativ große zurückzuführende Flüssiggasmenge eine technisch einfachere quasi-adiabatische Arbeitsweise erlaubt.

Als Katalysatoren kommen allgemein an sich bekannte, ein geringe  
35 Verzweigung bewirkende, Nickel enthaltende Katalysatoren in Betracht, wie sie z.B. von O'Connor et al in Catalysis Today, 6, 329 (1990), insbesondere auf den Seiten 336-338 und in den in DE-A 4 339 713 zum Stand der Technik zitierten Literaturstellen beschrieben sind, so daß auf die dort angegebenen Fundstellen  
40 ausdrücklich Bezug genommen wird. Beispielhaft sind in diesem Zusammenhang Nickel auf Siliciumdioxid, Nickel auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Nickel auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Schichtsilikaten, wie Glimmer und Tonerden, insbesondere Montmorillonite, Nickel auf Zeolith-Trägern, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X,  
45 Zeolith Y, Zeolith ZSM-5 oder andere Zeolithe vom ZSM-Typ, Zeolithe mit MCM-41 Struktur oder CZS-1 Struktur, weiterhin Nickel auf Aluminiumoxid, Nickel auf Zirkoniumoxid, das mit Säuren, wie

4

Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure behandelt ist,  $\text{NiO}_3/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ , sowie Nickel auf sulfatiertem Titandioxid als Katalysatoren zu nennen, wobei das Nickel in diesen Katalysatoren in der Regel in Form von NiO vorliegt.

5

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Oligomerisierung in flüssiger Phase durchgeführt unter Verwendung der in DE-A 43 39 713 beschriebenen und beanspruchten Katalysatoren. Deshalb wird auf diese Patentschrift  
10 ausdrücklich Bezug genommen und deren Angaben sollen als hier inkorporiert gelten.

Die dort beschriebenen Katalysatoren bestehen in ihren katalytisch aktiven Masse im wesentlichen, d.h. ohne Berücksichtigung  
15 von Verunreinigungen, die durch Ausgangs- oder Prozeßchemikalien bei der Katalysatorherstellung eingeschleppt werden, aus Nickeloxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid. Diese Katalysatoren enthalten 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder  
20 Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest bis zu 100 Gew.-% Siliciumdioxid und sind durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wäßrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern  
25 bei 350 bis 650°C, erhältlich.

Die Katalysatoren sind bevorzugt in einem Festbett angeordnet und deshalb vorzugsweise in stückiger Form, z.B. in Form von Tabletten (5 mm x 5 mm, 5 mm x 3 mm, 3 mm x 3 mm), Ringen (7 mm x  
30 7 mm x 3 mm, 5 mm x 5 mm x 2 mm, 5 mm x 2 mm x 2 mm) oder Strängern (1,5 mm-Durchmesser, 3 mm-Durchmesser, 5 mm-Durchmesser) verwendet. Die vorstehenden Größenangaben sind lediglich beispielhaft und stellen keine Einschränkung des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung dar.

35

Im einzelnen führt man das erfindungsgemäße Verfahren so aus, daß man einen Buten-1, Buten-2, Butan und höchstens geringe Mengen Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, bevorzugt in flüssiger Phase über den beispielhaft genannten NiO enthaltenden  
40 Katalysatoren umsetzt.

Geeignete  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserströme sind z.B. Gemische mit folgender Zusammensetzung:

Butan:	10 bis 90 Gew.-%
45 Buten:	10 bis 90 Gew.-%,

wobei die Buten-Fraktion folgende Zusammensetzung haben kann:

Buten-1:	1 bis 50 Gew.-%
----------	-----------------

5

Buten-2 cis: 1 bis 50 Gew.-%  
Buten-2 trans: 1 bis 99 Gew.-%  
iso-Buten: 1 bis 5 Gew.-%

- 5 Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, also ein Buten-haltiges C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, wie es aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt von Crackern nach Abtrennung höher ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Diolefinen, insbesondere 1,3-Butadien, oder Acetylen und nachfolgender
- 10 Abtrennung des darin enthaltenen Isobutens, erhalten wird. Eine typische Zusammensetzung für ein Raffinat II ist z.B.:
- i-, n-Butan: 26 Gew.-%  
i-Buten: 1 Gew.-%  
Buten-1: 26 Gew.-%  
15 Buten-2-trans: 31 Gew.-%  
Buten-2-cis: 16 Gew.-%

Die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme können z.B. in an sich aus der DE-A 39 14 817 bekannter Weise von Butadien, schwefelhaltigen und

20 sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ethern, durch selektive Hydrierung bzw. Absorption an einem Molekularsieb befreit werden.

Die Oligomerisierungsreaktion findet im allgemeinen bei Temperaturen von 30 bis 280°C, vorzugsweise von 30 bis 140°C und insbesondere von 40 bis 130°C und einem Druck von im allgemeinen 10 bis 300 bar, vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, daß bei der eingestellten Temperatur das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch flüssig oder im überkritischen Zustand vorliegt.

30 Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor, der von dem flüssigen Reaktionsgemisch z.B. von oben nach unten durchströmt wird. Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren kann in einem einzelnen Reaktor bis

35 zum gewünschten Endumsatz der Butene durchgeführt werden, wobei der Oligomerisierungskatalysator in einem einzigen oder mehreren Festbetten im Reaktor angeordnet sein kann. Alternativ kann zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Reaktorkaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten Re-

40 aktoren eingesetzt werden, wobei beim Passieren des bzw. der dem letzten Reaktor der Kaskade vorgeschalteten Reaktors bzw. Reaktoren die Oligomerisierung der Butene im Reaktionsgemisch nur bis zu einem Teilumsatz betrieben wird und der gewünschte Endumsatz erst beim Passieren des Reaktionsgemisches durch den letzten Re-

45 aktor der Kaskade erzielt wird. In den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade kann der Oligomerisierungskatalysator in einem einzigen oder in mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein.

## 6

Weiterhin können in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen der obengenannten Druck- und Temperaturbereiche eingestellt werden. Außerdem ist es möglich, in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Oligomerisierungskatalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Katalysators in sämtlichen Reaktoren der Kaskade bevorzugt wird. Für den Fall des Einsatzes eines einzigen Oligomerisierungsreaktors als auch für den Fall der Verwendung einer Reaktorkaskade, in deren Reaktoren der gleiche Oligomerisierungskatalysator eingesetzt wird, wird nachfolgend von einer einstufigen Reaktionszone gesprochen, falls in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Oligomerisierungskatalysatoren angewandt werden, wird dies nachfolgend als mehrstufige Reaktionszone bezeichnet.

Wird ein einziger Oligomerisierungsreaktor verwendet, wird das rückgeführte an Butenen verarmte, vorwiegend Butane enthaltende C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, dem Einsatzkohlenwasserstoffgemisch vorteilhaft vor dessen Eintritt in den Reaktor zugemischt - es ist aber auch möglich das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch und das rückgeführte C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch über getrennte Leitungen in den Oligomerisierungsreaktor einzuleiten. Ist der Katalysator im Oligomerisierungsreaktor in mehreren Festbetten angeordnet, kann der rückgeführte Kohlenwasserstoffstrom aufgeteilt und an mehreren Stellen, z.B. vor dem ersten Festbett in Fließrichtung des Reaktionsgemisches und/oder zwischen den einzelnen Katalysatorfestbetten, in den Reaktor eingeleitet werden. Entsprechendes gilt bei Verwendung einer Reaktorkaskade, wobei der rückgeführte Kohlenwasserstoffstrom sowohl vollständig dem ersten Reaktor der Kaskade zugeführt werden kann oder über mehrere Zuleitungen auf die einzelnen Reaktoren der Kaskade, wie für den Fall des Einzelreaktors beschrieben, verteilt werden kann. Nach dem Verlassen der ein- oder mehrstufigen Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen getrennt und diese C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe vollständig oder zum größten Teil zurückgeführt, in jedem Fall in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch 25 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-%, an keiner Stelle im Reaktor oder bei Verwendung einer Reaktorkaskade, an keiner Stelle der Reaktorkaskade übersteigt. Mit anderen Worten ausgedrückt ist die Rückführung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisches so zu steuern, daß der Oligomergehalt des umgesetzten Reaktionsgemisches an keiner Stelle des Reaktors bzw. im Falle der Anwendung einer Reaktorkaskade an keiner Stelle der Reaktorkaskade 25 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% übersteigt und der Oligomergehalt im umgesetzten Reaktionsgemisch bei dessen Austritt aus dem Reaktor bzw. im Falle der Verwendung einer Reaktorkaskade,



bei dessen Austritt aus der Reaktorkaskade vorteilhafterweise 10 Gew.-% nicht unterschreitet. Zur Erzielung eines solchen Oligomergehaltes der umgesetzten Reaktionsmischung wird in der Regel ein Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu frisch zugeführtem Einsatzkohlenwasserstoffstrom von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 7, insbesondere von 1 bis 4 eingestellt, wobei sich diese Angaben auf den stationären Zustand des Reaktionssystems beziehen.

- 10 Nach unten besteht an sich keine Grenze für den Oligomergehalt im Reaktionsgemisch, doch wird das Verfahren bei der Wahl eines sehr geringen Oligomergehaltes wegen des übermäßig groß werden-  
den Rückführstromes unwirtschaftlich. Deshalb wird in der Regel eine untere Grenze von 10 Gew.-% Oligomeren, im umgesetzten Reak-  
15 tionsgemisch vor dessen Aufarbeitung nicht unterschritten.

Unter adiabatischer Reaktionsführung wird im Unterschied zur isothermen Reaktionsführung, bei der die in einer exothermen Reaktion entstehende Wärmemenge durch Kühlung mittels Kühl- oder  
20 Thermostatisierungsvorrichtungen, wie Thermostatisierbäder, Kühlmäntel oder Wärmetauscher, abgeführt wird und so die Temperatur im Reaktor konstant, d.h. isotherm, gehalten wird, eine Betriebsweise verstanden, bei der die in einer exothermen Reaktion freiwerdende Wärmemenge von der Reaktionsmischung im Reaktor aufgenommen und keine Kühlung durch Kühlvorrichtungen angewandt wird.  
25 Es versteht sich von selbst, daß eine rein adiabatische Reaktionsführung im theoretisch-akademischen Sinne des Begriffs "adiabatisch" technisch nur mit unwirtschaftlich hohem Aufwand bewerkstelligt werden könnte, da ein - wenn auch vernachlässigbar kleiner - Teil der bei der exothermen Reaktion freiwerdenden Wärmemenge praktisch unvermeidlich auch vom Reaktorkörper aufgenommen und durch Wärmeleitung und Wärmeabstrahlung an die Umwelt abgegeben wird. Im technischen Sinne wird deshalb unter einer adiabatischen Reaktionsführung oder Betriebsweise eine Reaktionsführung  
35 oder Betriebsweise verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und Wärmeabstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird. Synonym zur adiabatischen Reaktionsführung im technischen Sinne wird deshalb auch der Begriff der  
40 "quasi-adiabatischen" Reaktionsführung verwendet. Die Maßnahme einer adiabatischen Reaktionsführung wie sie bei der vorliegenden Erfindung angewandt wird, entspricht also einer adiabatischen Reaktionsführung im vorstehend erläuterten technischen Sinne. Im  
45 Unterschied zu dieser adiabatischen Reaktionsführung wird bei der isothermen Reaktionsführung im technischen Sinne der Austrag der Reaktionswärme aus dem Reaktor mittels Kühl- oder Thermostati-

siervorrichtungen über das durch natürliche Wärmeleitung oder Wärmeabstrahlung gegebene Maß hinaus gezielt forciert, wobei die Reaktionswärme in der Regel zunächst von einem Wärmeträgermedium, dem Kühlmittel, aufgenommen wird, bevor sie an die Umgebung abge-  
5 geben oder, beispielsweise bei Verwendung von Wärmetauchern, zur Erwärmung von Stoffen oder zur Energiegewinnung, genutzt wird. Selbstverständlich ist eine isotherme Reaktionsführung im technischen Sinne von einer isothermen Reaktionsführung im theoretisch-akademischen Sinne zu unterscheiden, da ein - wenn auch vernach-  
10 lässigbar kleiner - Teil der Reaktionswärme praktisch unvermeidlich mit dem erwärmten Reaktionsgemisch ausgetragen wird, weshalb auch im Falle der isothermen Reaktionsführung im technischen Sinne synonym von einer "quasi-isothermen" Reaktionsführung gesprochen wird.

15 Da die exotherme Reaktion im Fall des vorliegenden Oligomerisierungsverfahrens alleine durch den Kontakt der Butene mit dem Oligomerisierungskatalysator zustande kommt und somit nur im Bereich der Katalysatorschüttung Wärme freigesetzt wird, kann die Reakti-  
20 onstemperatur in der Katalysatorschüttung und somit auch die Temperatur im Reaktor im Prinzip durch die Zufuhr der Reaktanden gesteuert werden. Je mehr Buten am Katalysator umgesetzt wird, umso mehr erhöht sich die Temperatur in der Katalysatorschüttung, d.h. umso höher wird die Reaktionstemperatur. Da bei einer sol-  
25 chen adiabatischen Betriebsweise keine Wärme über Kühlvorrichtungen abgeführt wird, wird die bei der Oligomerisierung entstehende Reaktionswärme praktisch alleine durch die Katalysatorschüttung durchströmende Reaktionsmischung abgeführt. Eine solche Betriebsweise würde ohne zusätzliche Maßnahmen bei  
30 Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Eingangskohlenwasserstoffgemisches den Durchsatz und somit den Umsatz pro Zeiteinheit, bezogen auf eine Volumeneinheit des eingesetzten Oligomerisierungskatalysators, stark limitieren, da durch eine Erhöhung des Umsatzes die Reaktionstemperatur stark ansteigen würde, was  
35 eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten zur Folge hätte und im schlimmsten Fall zu einem unkontrollierten Durchgehen der Reaktion mit der Folge einer Polymerisation der Butene und einer Überhitzung und irreversiblen Schädigung des Katalysators führen könnte.

40 Es wurde nun gefunden, daß durch die zuvor geschilderte Maßnahme der Rückführung der vom Oligomerenprodukt abgetrennten, nicht-umgesetzten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in den Oligomerisierungsreaktor bzw. gegebenenfalls in die zur Oligomerisierung verwendete  
45 Reaktorkaskade, die Reaktionstemperatur in der Katalysatorschüttung auch bei hohem Umsatz der Butene im gewünschten Temperaturbereich gehalten werden und eine hohe Selektivität be-

zuglich der gewünschten Oligomerisierungsprodukte erzielt werden kann. Da der in die Oligomerisierungsreaktion zurückgeführte Strom nicht-umgesetzter C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einen geringeren Gehalt an reaktiven Butenen und einen höheren Gehalt an unter den  
5 Reaktionsbedingungen inertem Butanen hat als der dem Oligomerisierungsreaktor frisch zugeführte Einsatzkohlenwasserstoffstrom, bewirkt der diesem Strom zugemischte Rückführstrom sozusagen dessen Verdünnung mit inertem Butanen, die zusätzlich zur Abführung der Reaktionswärme aus der Katalysatorschüttung beitragen. Somit  
10 kann die Oligomerisierung im Oligomerisierungsreaktor unter adiabatischen Bedingungen, d.h. ohne Verwendung von Kühlvorrichtungen im Reaktor, wie sie im Falle einer isothermen Betriebsweise erforderlich sind, durch die Abführung der Reaktionswärme mit dem Reaktionsgemisch durchgeführt werden.

15 Es ist also eine Besonderheit der erfindungsgemäßen Reaktionsführung, daß das Verfahren quasi-adiabatisch ausgeübt werden kann, da die Wärmetönung im Reaktor durch das Verdünnen der Butene mit dem zurückgeführten Kohlenwasserstoffstrom und durch  
20 die Wahl der Menge und Temperatur dieses Stroms beliebig kontrolliert werden kann. Der rückgeführte Kohlenwasserstoffstrom kann vor seiner Zumischung zum frisch zugeführten Einsatzkohlenwasserstoffstrom oder im Falle einer direkten Einleitung in den Oligomerisierungsreaktor, vor seiner Einleitung, auf eine tiefere  
25 Temperatur abgekühlt worden sein, wodurch die Abführung der Reaktionswärme zusätzlich verbessert werden kann. Die quasi-adiabatische Betriebsweise umfaßt auch eine Verfahrens-konfiguration des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Umsetzung der Butene zu Oligomeren in einer Reaktorkaskade aus zwei  
30 oder mehreren, vorzugsweise zwei, Oligomerisierungsreaktoren verteilt wird und das teilumgesetzte Reaktionsgemisch nach Verlassen des einen Reaktors und vor Eintritt in den nachfolgenden Reaktor der Kaskade mittels herkömmlicher Kühlvorrichtungen, wie Kühlmäntel oder Wärmetauscher, gekühlt wird. Die adiabatische Fahrweise  
35 führt im Vergleich zu einem isotherm betriebenen Verfahren zu einem beträchtlichen Herabsetzen der Apparate-Investitionskosten.

Durch die Rückführung der nicht umgesetzten Butene mit dem Rückführstrom in den Oligomerisierungsreaktor wird eine hohe Ausnut-  
40 zung der mit dem Einsatzkohlenwasserstoffstrom dem Oligomerisierungsreaktor zugeführten Butene für die Oligomerisierung erzielt. Weiterhin ermöglicht die quasi-adiabatische Betriebsweise einen hohen Butenumsatz bei gleichzeitig hoher Selektivität.

45 Die Auftrennung der Oligomeren erfolgt in an sich bekannter Weise durch fraktionierte Destillation, vor allem in die gewünschten Octen- und Dodecenfraktionen, die als Ausgangsmaterialien für die

10

Hydroformylierung zur Herstellung der Weichmacheralkohole Nonanol und Tridecanol dienen. Aufgrund der geringen Verzweigung der Ausgangs-  
gangsoligomeren weisen die daraus hergestellten höheren Alkohole hervorragende Eigenschaften für die Herstellung von Weichmachern  
5 auf.

In den folgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren im einzelnen demonstriert.

## 10 Beispiele

## Beispiele 1 bis 4

Die Versuche wurden in einem isothermen Reaktor (Länge ca. 1,5 m,  
15 Durchmesser 30 mm) bei 20 bar und 80°C kontinuierlich durchgeführt. Eingesetzt wurde ein Raffinat II mit folgender Zusammensetzung:

i-Butan:	3 Gew.-%
20 n-Butan:	15 Gew.-%
i-Buten:	2 Gew.-%
Buten-1:	30 Gew.-%
Buten-2-trans:	32 Gew.-%
Buten-2-cis:	18 Gew.-%

25

Als Katalysator diente ein Material, das gemäß DE-A 43 39 713 hergestellt und zu 5 mm x 5 mm Tabletten verformt worden war. Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: 50 Gew.-% NiO, 12,5 Gew.-% TiO<sub>2</sub>, 33,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 4 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

30

Folgende Ergebnisse wurden erzielt (nach Erreichen des stationären Zustands der Umsetzung):

35

40

45

11

Beispiel	1 (Vergl.)	2	3	4
Durchsatz ( $\text{kg}_{\text{RaffII}}/(\text{l}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ )	0,75	0,75	0,5	0,375
5 C <sub>4</sub> -Rückführung/Raff.II (Gew./Gew.)	0	1	1,5	2
[C <sub>8</sub> <sup>+</sup> ] Reaktorausstritt (Gew.-%)	42,6	24,3	22,3	20,0
10 C <sub>4</sub> -Umsatz bezogen auf die im Raff.II enthal- tenen Butene (Gew.-%)	52,0	59,2	67,9	73,1
15 Selektivität (Gew.-%)				
C <sub>8</sub>	76,9	81,7	81,5	81,4
C <sub>12</sub>	18,4	14,8	14,9	15,1
C <sub>16</sub> <sup>+</sup>	4,7	3,5	3,6	3,5
C <sub>8</sub> -Iso-Index	0,97	0,95	0,94	0,93

## Beispiel 5

20 Die Versuche wurden in eine Reaktorkaskade, bestehend aus zwei adiabatisch betriebenen Reaktoren mit Zwischenkühlung (Länge 2 x ca. 4 m, Durchmesser: 80 cm) bei 30 bar kontinuierlich durchgeführt. Eingesetzt wurde ein Raffinat II mit folgender Zusammensetzung:

25 i-Butan: 2 Gew.-%  
 n-Butan: 10 Gew.-%  
 i-Buten: 2 Gew.-%  
 Buten-1: 32 Gew.-%  
 30 Buten-2-trans: 37 Gew.-%  
 Buten-2-cis: 17 Gew.-%

Als Katalysator diente ein Material, das gemäß DE-A 43 39 713 hergestellt und zu 5 mm x 5 mm Tabletten verformt worden war:

35 Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: 50 Gew.-% NiO, 12,5 Gew.-% TiO<sub>2</sub>, 33,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 4 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt (nach Erreichen des stationären Betriebszustandes):

40

45

12

	Durchsatz ( $\text{kg}_{\text{RaffII}}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ )	0,375
	C <sub>4</sub> -Rückführung/Raffinat II (Gew./Gew.)	3
	Eintrittstemperatur 1. Reaktor (°C)	38
5	Austrittstemperatur 1. Reaktor (°C)	67
	Eintrittstemperatur 2. Reaktor (°C)	60
	Austrittstemperatur 2. Reaktor (°C)	75
	[C <sub>8</sub> <sup>*</sup> ] Reaktorausritt (Gew.-%)	18,3
10	C <sub>4</sub> -Umsatz bezogen auf die im Raffinat II enthaltenen Butene (Gew.-%)	83,1
	C <sub>8</sub> -Selektivität (Gew.-%)	83,3
	C <sub>8</sub> -Iso-Index	1,00

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen unverzweigten  
5 Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von Buten-1 und/  
oder Buten-2 und Butan enthaltende Kohlenwasserstoffströmen,  
die im wesentlichen von Isobuten frei sind, bei Temperaturen  
von 30 bis 280°C und einem Druck von 10 bis 300 bar über  
10 einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, dadurch  
gekennzeichnet, daß man solche Mengen des von dem Reaktions-  
gemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in  
die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, daß der maximale  
Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch  
15 25 Gew.-% an keiner Stelle im Reaktor oder bei Verwendung  
einer Reaktorkaskade, an keiner Stelle der Reaktorkaskade  
übersteigt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
20 die Oligomerisierung in flüssiger Phase durchführt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch  
25 25 Gew.-% an keiner Stelle im Reaktor oder bei Verwendung  
einer Reaktorkaskade, an keiner Stelle der Reaktorkaskade,  
übersteigt und der Oligomergehalt im umgesetzten Reaktions-  
gemisch bei dessen Austritt aus dem Reaktor oder bei  
Verwendung einer Reaktorkaskade, bei dessen Austritt aus der  
Reaktorkaskade 10 Gew.-% nicht unterschreitet.
- 30 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
durch die Wahl der Menge und Temperatur des Rückführstroms  
die Reaktionswärme aufgenommen und die Oligomerisierung  
adiabatisch oder im wesentlichen adiabatisch ausgeführt wird.
- 35 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Oligomerisierung über einem Festbettkatalysator durch-  
führt, der im wesentlichen aus NiO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub>,  
sowie gegebenenfalls Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.
- 40 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Oligomerisierung über einem Festbettkatalysator durch-  
führt, der im wesentlichen aus 10 bis 70 Gew.-% NiO, 5 bis  
30 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub>, 0 bis 20 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und als  
45 Rest zu 100 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> besteht.

14

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oligomerisierung in einer Reaktorkaskade durchführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No  
PCT/EP 98/07028

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24 May 1995 cited in the application see claims -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 1999

Date of mailing of the international search report

12/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Geyt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 98/07028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
		WO 9514647 A	01-06-1995
		EP 0730567 A	11-09-1996
		ES 2122510 T	16-12-1998
		JP 9505618 T	03-06-1997
		US 5849972 A	15-12-1998
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07028

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C2/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24. Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
		WO 9514647 A	01-06-1995
		EP 0730567 A	11-09-1996
		ES 2122510 T	16-12-1998
		JP 9505618 T	03-06-1997
		US 5849972 A	15-12-1998
<hr/>			